ZUR KENNTNISS

DER

INDAZOLBILDUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL.

VON

LEO GURWITSCH

AUS

POLTAWA IN RUSSLAND.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.

1895.

ZUR KENNTNISS

DER

INDAZOLBILDUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL.

VON

LEO GURWITSCH

AUS

POLTAWA IN RUSSLAND.

FREIBURG I. B.

BUCHDRUCKEREI VON CHR. STRÖCKER.

1895.

MEINEN ELTERN

WIDME ICH DIESE ARBEIT.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium der Chemie-Schule zu Mülhausen i. E. ausgeführt. Ich benutze die Gelegenheit, um dem verehrten Director der Schule, Herrn Professor Dr. E. Noelting für die Anregung, die er mir zu dieser Arbeit gegeben, und die Unterstützung, die er mir stets in reichlichem Maase gewährte, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

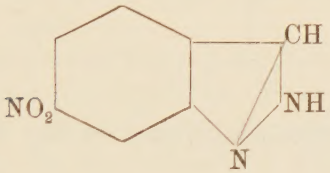
Auch will ich an dieser Stelle den ehemaligen Assistenten der Schule, Herrn Dr. J. Eliasberg, für das Interesse, das er meinen Laboratoriums-Arbeiten stets entgegenbrachte, meines innigsten Dankes versichern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

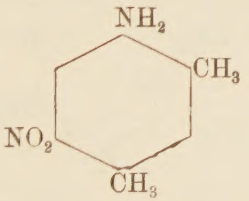
https://archive.org/details/IA41543921_0170

Theoretischer Theil.

Die interessante Bildungsweise des Nitroindazols



aus Nitrotoluidin (Schmp. 107 °) durch Diazotiren und langsames Erhitzen der diazotirten Lösung wurde von Witt, Noelting und Grandmougin entdeckt und von denselben in den Berliner Berichten [1], sowie ausführlicher von Grandmougin in seiner Dissertation [2] beschrieben. Grandmougin untersuchte dann auch das Verhalten des o-Toluidins selbst, sowie des m-Nitrometaxylidins Schmp. 93 °



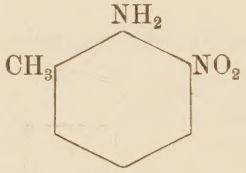
[1] Ber. XXIII, 3635.

[2] „Sur un nouveau mode de formation de dérivés indazoliques“ par E. Grandmougin. Bâle 1891.

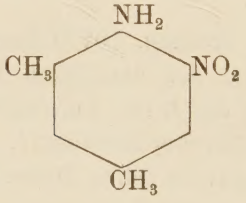
bei derselben Reaction, fand aber, dass aus beiden keine entsprechende Indazolderivate, sondern lediglich o-Kresol, resp. Nitroxylenol gebildet werden.

Das Studium der Zersetzung der verschiedenen nitrirten aromatischen Aminen, beim Erwärmen der diazotirten Lösungen derselben, wurde dann von Herrn Lorbeer im Laboratorium der Chemieschule in Mülhausen weiter fortgesetzt. Derselbe untersuchte drei Basen:

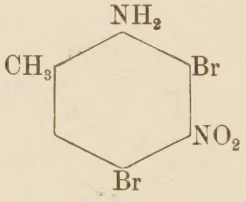
das Nitro-o-toluidin, Schmp. 97 °



das o-Nitrometaxylidin, Schmp. 76 °



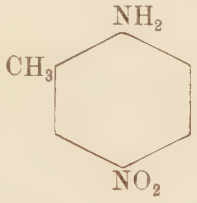
und das Dibromnitrotoluidin, Schmp. 105 °



und fand, dass das Nitrotoluidin, sowie das Dibromnitrotoluidin mit einer nahezu quantitativer Ausbeute die entsprechenden Indazolderivate: das Nitroindazol resp. Dibromnitroindazol liefern, dass sich aus dem o-Nitrometa-

xylidin dagegen ein Gemisch von Nitroxylenol und Nitromethylindazol bildet (die Resultate der Arbeit des Herrn Lorbeer sind noch nicht publicirt).

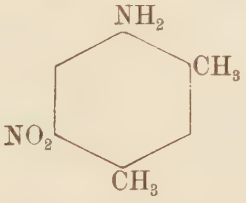
Später untersuchte Grandmougin das p-Nitro-o-toluidin, Schmp. 114°



und fand, dass dasselbe gar kein Indazol, sondern nur Nitrokresol liefert.

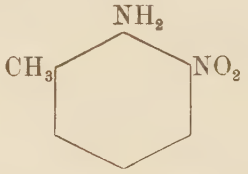
Die sonderbare Bildung des Nitroindazols aus Nitrotoluidin wurde von Noelting, Witt und Grandmougin[1] durch die benachbarte Stellung der Methyl- und Diazogruppen in dem o-Diazotoluol erklärt. Dass aber die o-Stellung der Methyl- und Diazogruppen für sich allein die Indazolbildung noch nicht bewirken kann, wurde durch die Thatsache bewiesen, dass o-Toluidin unter gleichen Bedingungen kein Indazol liefert.

Auch die Erklärung, welche Grandmougin für die Reaction in seiner Dissertation giebt, dass nämlich die Nitrogruppe, welche bei Nitro-o-toluidin Schmp. 107° in p-Stellung zum Methyl steht, die Wasserstoffatome desselben beweglicher macht und auf diese Weise die Ringschliessung ermöglicht, ist gegenüber anderen Thatsachen nicht stichhaltig. Denn das Nitrometaxylidin



[1] Ber. XXIII, 3670.

in dem die Nitrogruppe zum Methyl doch auch in p-Stellung ist, liefert gar kein Indazol, bei Nitrotoluidin



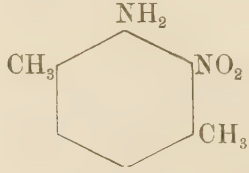
dagegen, in welchem Nitro- und Methylgruppen in der m-Stellung zu einander stehen, verläuft die Indazolbildung quantitativ.

Um das experimentelle Material, welches zur Lösung der Frage nöthig war, zu vermehren, habe ich auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Prof. Dr. E. Noelting, das Studium der Indazolbildung aus substituirten aromatischen Basen wieder aufgenommen und erlaube mir die Resultate meiner Versuche in der vorliegenden Arbeit wiederzugeben.

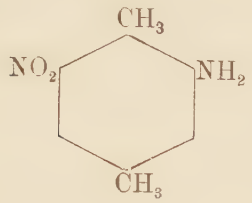
Es waren zunächst neue nitrirte Basen zu untersuchen, um zu constatiren, von welcher Wirkung die gegenseitige Stellung der in Betracht kommenden Amido, Methyl- und Nitrogruppen auf die Indazolbildung ist. Von weiterem Interesse war es auch zu prüfen, ob andere Gruppen, als die Nitrogruppe, die Indazolbildung ermöglichen.

Ich habe die folgenden nitrirten Basen untersucht:

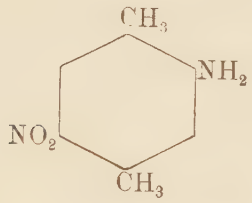
das o-Nitro-p-xylidin, Schmp. 32 °



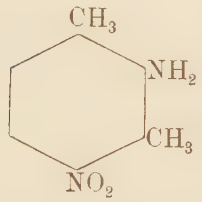
das m-Nitro-p-xylidin, Schmp. 96 °[1]



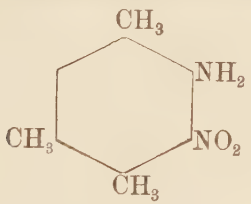
das p-Nitro-p-xylidin, Schmp. 142 °[2]



das m-Nitro-m-xylidin



und das o-Nitropseudocumidin, Schmp. 47 °[3]

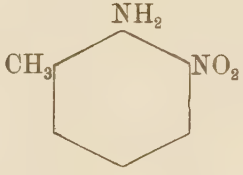


Es wurde gefunden, dass das o-Nitro-p-xylidin, Schmp. 32 ° fast ausschliesslich Indazol bildet, das Ni-

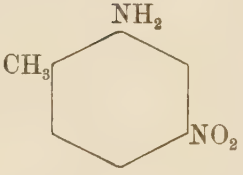
[1] Fittig, Ahrens u. Mattheides, An. 147,22.
[2] Noelling, Witt und Forel Ber. XVIII, 2667.
[3] Edler, Ber. XVIII, 629.

trocumidin — ein Gemisch von Nitrocumenol und Nitrodimethilindazol, die übrigen drei Nitrobasen — nur die entsprechende Nitroxylenole.

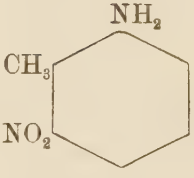
Wenn man diese Resultate mit den von Grandmougin und Lorbeer früher schon gewonnenen zusammenstellt, so ersieht man, dass die o-Stellung der Nitro- und Amidogruppen für die Indazolbildung die günstigste ist; weniger günstig scheint die Stellung der Nitrogruppe in meta zu Amido und para zu Methyl zu sein; es findet schliesslich gar keine Indazolbildung statt, wenn Nitro in para zu Amido oder in ortho zu Methyl steht. Am deutlichsten tritt diese Regelmässigkeit bei den Nitro-o-Toluidinen hervor; denn die Indazolbildung erfolgt quantitativ bei



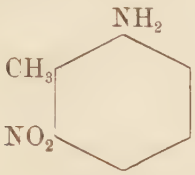
nur zum Theil bei



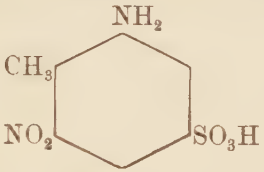
gar nicht bei



Das vierte Nitro-o-Toluidin, Schmp. 91,5° [1]

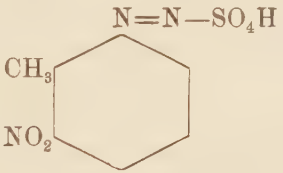


wurde noch nicht untersucht, wohl aber seine Sulfosäure



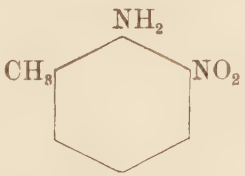
,

welche kein Indazol liefert. Auch erhielt Ullmann [2] durch eine sehr vorsichtige Zersetzung des



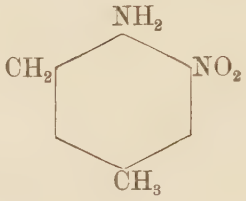
nur das Nitrokresol. Da die Ausbeute des letzteren bis 76 % betrug und das Nitrokresol sich aus der Lösung des zersetzten Diazonitrotoluol fast chemisch rein ausschied, so ist kaum anzunhmen, dass Ullmann das sich gebildete Nitroindazol übersehen hatte.

Bei den Nitrobasen, in denen noch andere Gruppen, als Nitro, vorhanden sind, scheinen auch diese einen Einfluss auf die Indazobildung zu haben. Während Nitro-Toluidin

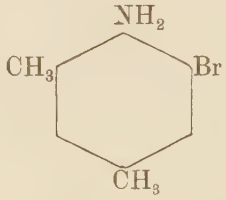


[1] Cunerth, An. 172, 223. Bernthsen, Ber. XV, 3018.
[2] Ber. XVII, 1961.

quantitativ in das Indazol übergeht, liefert das o-Nitro-m-xylidin



ein Gemisch von Indazol mit Nitroxylenol; die Methylgruppe wirkt also hier der Ringschliessung entgegen; dasselbe wurde bei o-Nitrocumidin, sowie bei o-Brom-p-xylidin

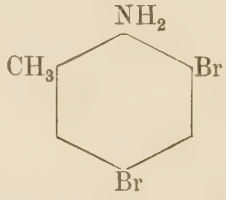


gefunden.

Die Wirkung, welche die gegenseitige Stellung der Amido- und Nitrogruppen auf die Indazolbildung ausübt, ist jedenfalls sehr merkwürdig; denn, während gewöhnlich die ortho- und para-Stellungen in gleicher Richtung wirken, ist hier der Einfluss von ortho zu meta und von meta zu para abnehmend.

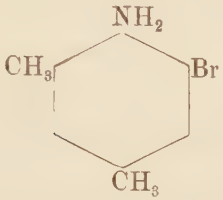
Was die Frage der Einwirkung anderer Gruppen auf die Indazobildung anbelangt, so wurden folgende Körper untersucht:

das Dibrom-o-toluidin, Schmp. 96° [1]

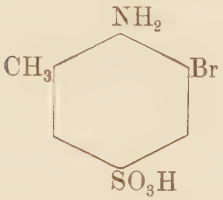


[1] Wroblevsky, An. 168, 187.

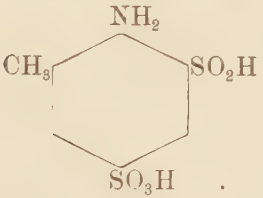
das o-Brom-m-xylidin, Schmp. 96° [1]



die o-Brom-o-toluidinsulfosäure [2]



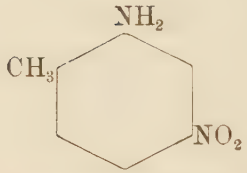
und die o-Toluidindisulfosäure [3]



Es stellte sich heraus, dass auch Brom und Sulfogruppe die Ringschliessung bewirken können, nur scheint der Einfluss verschiedener Substituenten verschieden stark zu sein. So bildet sich das Dibromindazol aus dem Dibrom-o-toluidin quantitativ, während die o-Toluidindisulfosäure nur ca 40 % Indazol bildet.

Auch die Bedingungen, unter welchen die Diazoverbindung zerstört wird, sind für die Indazolbildung von grosser Bedeutung. Wie Noelting, Witt und Grandmougin [4] gefunden haben, bildet das m-Nitro-o-toluidin

[1] Genz, Ber. III, 225.
[2] Nevile und Winther, Ber. XIII, 1942.
[3] Nevile und Winther, Ber. XV. 2992.
[4] Ber. XXIII, 3636.



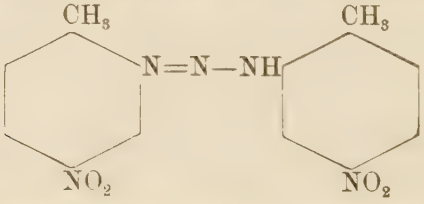
nur das Nitrokresol, wenn man zu einer heissen Lösung der Base in Salzsäure die berechnete Menge Nitrit zufliessen lässt, wenn also die Diazoverbindung im Momente ihres Entstehens zersetzt wird.

Auch das Lösungsmittel der Diazoverbindung hat grossen Einfluss auf die Ringschliessung. Dasselbe Dibrom-o-toluidin, welches in Wasser diazotirt und verkocht nur Indazol bildet, giebt, wenn man es mit Amylnitrit diazotirt und in absolut-alkoholischer Lösung erwärmt, das symetrische Dibromtoluol [1].

Es sei hier noch einer interessanten Bildungsweise des Indazols erwähnt, welche von Heusler [2] beobachtet wurde und der Bildung aus den Diazoverbindungen sehr ähnlich ist. Heusler fand nämlich, dass, während o-Toluidin kein Indazol bildet, das Toluol-o-diazo-o-toluid:

$$C_6H_4\begin{cases}(1)CH_3\\(2)N{=}N{-}NH(1)C_6H_4CH_3(2)\end{cases}$$

beim Kochen in der 5fachen Gewichtsmenge Benzol unter Zusatz der gleichen Menge Essigsäureanhydrid, neben Acettoluid eine, wenn auch nicht beträchtliche Menge Indazol liefert. In derselben Weise erhielt Grandmougin Nitroindazol aus dem Nitrotoluoldiazonitrotoluol



.

Die Reaction scheint demnach eine allgemeine zu sein.

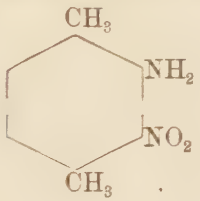
---

[1] An. 168, 187. — [2] Ber. XXIX, 4160.

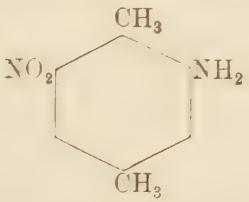
Experimenteller Theil.

I. Nitroderivate.

Darstellung des o-Nitro-p-xylidins:

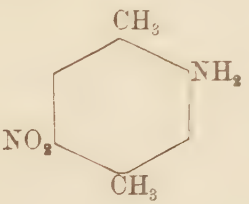


Von den drei theoretisch möglichen Nitro-p-xylidinen waren bis zur Zeit nur zwei bekannt. Das m-Nitro-p-xylidin



Schmp. 96°

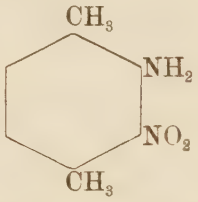
wurde von **Fittig, Ahrens und Mattheides**[1] aus dem entsprechenden Dinitro-p-xylol durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium in der Siedehitze dargestellt. Das s-Derivat



Schmp. 142°

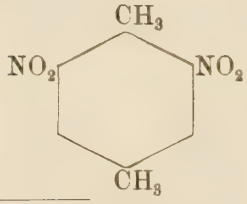
[1] An. 147, 22.

bildet sich nach Noelting, Witt und Forel[1] beim Nitriren von p-Xylidin in überschüssiger Schwefelsäure, nach Kostanecki[2] aus s-Dinitro-p-xylol bei Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium. Die Darstellung des dritten Nitro-p-xylidins

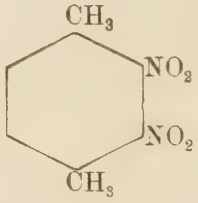


durch Reduction des entsprechenden Dinitroxylols gelingt nicht, da das Letztere, sowohl bei der Behandlung mit alkoholischem Schwefelammonium[3], wie auch mit Zinn und Salzsäure[4] direkt das Xylylendiamin liefert. Das o-Nitro-p-xylidin kann aber nach anderen Wegen erhalten werden, und zwar: a) aus dem o-o-Dinitroxylol, durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak unter Druck; b) aus Acet-p-xylid, und c) aus dem Anhydrobenzxylidin.

a) Das p-Xylol wird nach den Angaben von Fittig und Glinzer[4], sowie von Noelting und Geissmann[5], 24 Stunden lang mit der 4fachen Menge Salpetersäure von spec. Gew. 1,445 und mit der doppelten Menge concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Da die Trennung der beiden dabei entstehenden Dinitro-p-xylole

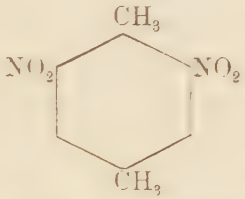


und



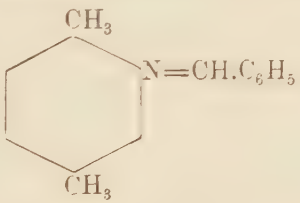
[1] Ber. XVIII, 2667.
[2] Ber. XIX, 2319.
[3] Fittig, Ahrens u. Mattheides, An. 137, 23.
[4] Lellmann, An. 228, 252. Noelting u. Geissmann, Ber. XIX, 145.
[5] An. 136, 307.

umständlich ist, wurde das Nitrirungsproduct direct weiter verarbeitet, indem es während 8—10 Stunden in einer Druckflasche mit stark concentrirtem alkoholischem Ammoniak auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Das α-Dinitroxylol



bleibt bei dieser Behandlung unangegriffen. das β-Dinitroxylol dagegen geht in das o-Nitro-p-xylidin über. Nachdem der Alkohol abdestillirt, wurde die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure behandelt, wobei das Nitroxylidin in Lösung geht, das α-Dinitroxylol und der noch unangegriffene Theil des β-Dinitroxylol zurückbleiben. Dieser Rückstand wird noch einige Mal derselben Operation (Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak etc.) unterworfen, bis alles β-Dinitroxylol in das Nitroxylidin übergeführt ist. Die salzsaure Lösung des o-Nitro-p-xylidin wird mit Wasser verdünnt, die Base durch Ammoniak in Freiheit gesetzt und durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt.

b) Rohes p-Xylidin wird mit der theoretischen Menge Benzaldehyd zusammengebracht und das Gemisch mehrere Stunden sich selbst überlassen [1]. Die ganze Masse erstarrt allmählich zu einem dicken Brei von Krystallen, welche abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, reines Anhydrobenzxylidin



[1] Pat. Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer in Elberfeld, Monit. Scient. 1893, 293.

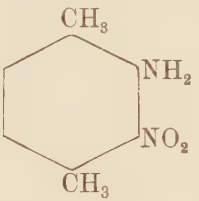
darstellen. Gut getrocknetes Anhydrobenzxylidin wird in kleinen Portionen in die berechnete Menge rauchender Schwefelsäure von 25 % Anhydridgehalt gebracht. Nach einigen Stunden (zuletzt kann das Gemisch kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden) ist die Sulfurirung beendigt, was an der Löslichkeit einer Probe in Alkali erkannt wird. Man setzt sodann die berechnete Menge Salpetersäure spec. Gew. 1.445 mit gleichem Volumen Schwefelsäure gemischt sehr vorsichtig zu, und zwar unter guter Eiskühlung. Die Temperatur darf nicht über 4—5° C. steigen. Die Masse nimmt eine gelbbraune Färbung an und wird nach 1—2 stündigem Stehen in soviel Eiswasser gegossen, dass sich nach dem Vermischen eine 70procentige Schwefelsäure bildet. Schon beim Eingiessen des Gemisches in das Eiswasser tritt Abspaltung des Benzaldehydes ein, und wird dieselbe durch Erwärmen vervollständigt. Der Benzaldehyd wird sodann mittelst Wasserdampf abgetrieben oder mit Aether ausgezogen. Die zurückgebliebene schwefelsaure Lösung wird während 30—40 Minuten bis zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit etwa dem 3fachen Volumen Wasser verdünnt, hierauf das o-Nitro-p-xylidin mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben.

c) Am bequemsten und auch mit bester Ausbeute lässt sich das o-Nitro-p-xylidin aus dem Acet-p-xylid gewinnen, und zwar nach der Methode, welche Nietzki[1] und Turner[2] für die Darstellung des o-Nitroanilins aus dem Acetanilid ausgearbeitet haben. Das Acet-p-xylid wird in die berechnete Menge 25procentiger rauchender Schwefelsäure eingetragen und die Lösung auf dem Wasserbade so lange gelinde gewärmt, bis eine Probe in Alkalien sich vollständig auflöst. Die ziemlich dickflüssige Masse wird mit einem Volumen concentrirter Schwefelsäure verdünnt und unter guter Eiskühlung und fortwährendem Umrühren mit der theoretischen Menge Salpetersäure vom

[1] Ber. XXI, 3220.
[2] Ber. XXV, 985.

spec. Gew. 1,445, welche mit gleichem Volumen concentrirter Schwefelsäure gemischt ist, sehr vorsichtig versetzt. Die Nitrirung ist in etwa einer Stunde vollendet und die Flüssigkeit wird in so viel Eiswasser gegossen, dass sich eine ca 67 procentige Schwefelsäure bildet. Diese Lösung wird nun ca $^1/_2$ Stunde gekocht und, nach vollendeter Hydrolyse, das sich gebildete o-Nitro-p-xylidin mittelst überhitztem Wasserdampf übergetrieben.

Das so erhaltene o-Nitro-p-xylidin



bildet orangerot gefärbte, glänzende Blättchen, vom angenehmen, den aromatischen Nitroaminen eigenen Geruch. Es schmilzt bei 32 ° und ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig. In Alkohol, Aether etc. ist es leicht, in Wasser nur sehr schwer löslich. Bei der Reduction liefert es das schon früher aus o-Dinitroxylol dargestellte Xylylendiamin, Schmp. 75 °, welches auch durch seine Eisenchloridreaction (violette Färbung), sowie durch die Bildung des Azins beim Zusammenbringen mit Phenanthrenchinon identificirt wurde.

Die Analyse des Körpers ergab folgende Resultate:

0,150 gr Substanz lieferten
0,317 gr CO_2 und 0,084 gr H_2O.
0,135 gr Substanz lieferten 20,5 ccm N bei 21 ° C und 749 mm Barometerdruck.

Berechnet für $C_8H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
C = 57,83 %	57,64 %
H = 6,00 %	6,22 %
N = 16,86 %	17,01 %.

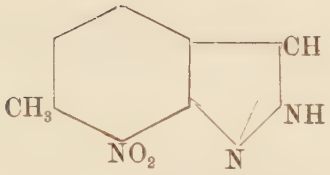
Versuch der Indazolbildung mit dem o-Nitro-p-xylidin.

Die Versuche der Ueberführung des o-Nitro-p-xylidins in das entsprechende Indazolderivat wurden, wie auch alle nachfolgenden Versuche zur Darstellung der Indazole, nach der Vorschrift von Witt, Noelting und Grandmougin[1] ausgeführt. Da die Base in verdünnten Säuren nicht gut zu lösen ist, wurde sie zuerst in der 2—$2^1/_2$ fachen Menge concentrirter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit so viel Wasser versetzt, dass sie noch 6 % Schwefelsäure enthielt. Das Nitroamin fällt dabei zum grössten Teil aus. Wenn man aber die schwefelsaure Lösung rasch in Wasser giesst und dabei gut umrührt, so ist der sich bildende Niederschlag so fein, dass er sich leicht diazotiren lässt. Die Diazotirung geschieht nun in üblicher Weise, mittelst berechneter Menge 7procentiger Nitritlösung. Sie geht immerhin nicht ganz glatt vor sich; es bildet sich dabei ein braunrot gefärbter Niederschlag, welcher nicht näher untersucht wurde, und wahrscheinlich die Diazoamidoverbindung ist.

Die Lösung des Diazokörpers wird von diesem Niederschlag abfiltrirt und zuerst langsam, während einer Stunde, auf dem Wasserbade erwärmt, dann so lange über freier Flamme gekocht, bis eine Probe beim Zusatz einer alkalischen R-Salzlösung keine Farbstoffbildung mehr zeigt. Während der ganzen Operation war nahezu keine Stickstoffentwicklung zu beobachten. Die noch heisse Flüssigkeit wurde von dem sich in kleinen Mengen gebildeten Theer durch Filtration getrennt und schied nach dem Erkalten die schwachgelb gefärbten Nadeln von Nitromethylindazol ab.

[1] Ber. XXIII, 3635.

Nitromethylindazol.



Das Nitromethylindazol ist in Alkohol und sonstigen organischen Lösungsmitteln leicht, in heissem Wasser nicht allzu schwer löslich und kann am besten durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol gereinigt werden. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 162 ° C.; über diese Temperatur erhitzt, sublimiren die Nadeln unzersetzt. Mit Wasserdampf ist Nitromethylindazol flüchtig; der mit Nitromethylindazol beladene Dampf besitzt einen charakteristischen, etwas süsslichen Geruch, welcher dem Körper im festen Zustande abkommt, welcher aber auch anderen Indazolderivaten, wenn sie mit Wasserdampf verflüchtigt, eigen ist. In Alkalien ist der Körper mit gelber Farbe löslich, in Säuren dagegen unlöslich, und besitzt demnach, wie auch das von Noelting, Witt und Grandmougin[1] beschriebene Nitroindazol, nur sauere Eigenschaften.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

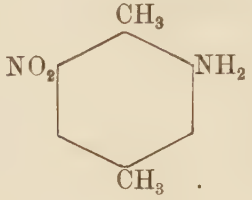
0,110 gr Substanz lieferten 23,4 ccm N bei 20 ° C. und 749 mm Barometerdruck

0,112 gr Substanz lieferten 0,222 gr CO_2 und 0,042 gr H_2O.

Berechnet für $C_8H_7N_3O_2$:	Gefunden:
N = 23,73 %	23,95 %
C = 54,24 %	54,06 %
H = 3,95 %	4,17 %.

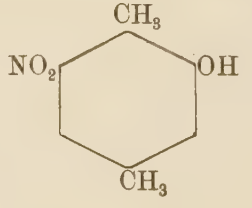
[1] Ber. XX, 3637.

Versuch mit dem m-Nitro-p-xylidin:



Das m-Nitro-p-xylidin, Schmp. 96°, wurde schon früher von Kostanecki[1] durch die Diazoverbindung in das entsprechende Nitroxylenol übergeführt. Da Kostanecki dabei nicht an die Möglichkeit der Bildung eines Indazolderivates dachte und die Zersetzung der Diazoverbindung möglicherweise zu rasch ausführte, wurde der Versuch der Diazotirung und Zersetzung des m-Nitro-p-xylidins auf's Neue ausgeführt.

Das m-Nitro-p-xylidin wurde aus dem entsprechenden Dinitroxylol gewonnen, welches bei der Darstellung von o-Nitro-p-xylidin den von der Salzsäure ungelöst gebliebenen Rückstand bildet. Das Dinitroxylol wurde nach den Angaben von Fittig, Ahrens und Mattheides[2] der Reduction in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff unterworfen und das gebildete Nitroxylidin durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Das so erhaltene m-Nitroxylidin, Schmp. 96°, wurde in angegebener Weise diazotirt und die diazotirte Lösung der Zersetzung unterworfen. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheiden sich die von Kostanecki beschriebenen ledergelben Blättchen des m-Nitro-p-xylenols



[1] Ber. XIX, 2320. — [2] An. 147, 22.

ab, welche, wie angegeben, bei 91 ° C. schmelzen. Auch aus dem ätherischen Auszug der zurückgebliebenen Flüssigkeit wurde nur Nitroxylenol gewonnen. Es bildet sich, selbst beim sehr langsamen Erwärmen, kein Indazolderivat.

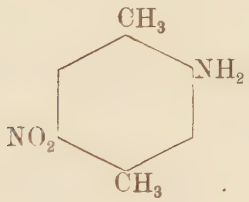
Die Analyse des gewonnenen Productes ergab einen für Nitroxylenol stimmenden Stickstoffgehalt:

0,187 gr Substanz lieferten 14,2 ccm N bei 20 ° C. und 752 mm Barometerdruck.

Berechnet für $C_8H_9NO_3$:	Gefunden:
N = 8,38 %	8,6 %.

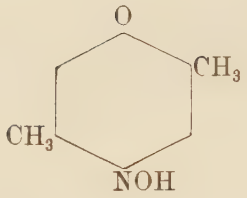
— —

Versuch mit dem p-Nitro-p-xylidin:



Das p-Nitro-p-xylidin, Schmp. 142 °, wurde nach der Vorschrift von Noelting, Witt und Forel[1], durch Versetzen einer Lösung von p-Xylidin in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure mit berechneter Menge rauchender 75procentiger Salpetersäure, dargestellt und aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Die Zersetzung der diazotirten Base lieferte das p-Nitro-p-xylenol, welches von Oliveri[2] durch Oxydation des Nitrosoxylenols in alkalischer Lösung mit Ferricyanid, von Goldschmidt und Schmid[3] durch Oxydation des Phloronoxims

[1] Ber. XVIII, 2667.
[2] Gazz. chim. 1882, 161—167 (citirt aus Ber. XVIII, 570).
[3] Ber. XVIII, 570.



schon früher dargestellt wurde.

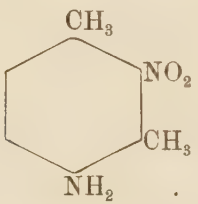
Das Product schmilzt bei 125°, während es nach Oliveri bei 115°, nach Goldschmidt bei 125° C. schmelzen soll.

Die Analyse stimmte auf Nitroxylenol:

0,272 gr Substanz lieferten 20,5 ccm N bei 20° C. und 70 mm Barometerdruck.

Berechnet für $C_8H_9NO_3$:	Gefunden:
N = 8,38 %	8,51 %.

Versuch mit dem Nitro-m-xylidin:



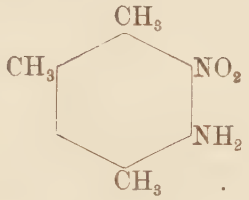
Wird das Nitro-m-xylidin in angegebener Weise diazotirt und verkocht, so bildet sich das entsprechende Nitroxylenol.

Die Analyse des Productes gab stimmende Zahlen:

0,164 gr Substanz lieferten 12,9 ccm N bei 22° C. und 745 mm Barometerdruck.

Berechnet für $C_8H_9NO_2$:	Gefunden:
N = 8,38 %	8,72 %.

Versuch mit dem o-Nitropseudocumidin:



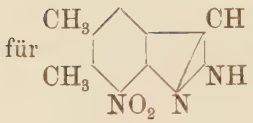
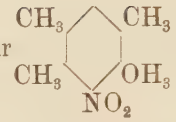
Das o-Nitropseudocumidin wurde nach dem von Edler[1] angegebenen Verfahren aus dem s-Pseudocumidin dargestellt. Das letztere wurde acetylirt, unter sehr sorgfältiger Abkühlung mittelst stark rauchender Salpetersäure nitrirt und schliesslich durch kochen mit mässig concentrirter Schwefelsäure entacetylirt. Die Ausbeute an reinem Nitropseudocumidin ist keineswegs gut, da besonders bei der Entacetylirung ein grosser Teil der Substanz verschmiert.

Da nur eine kleine Menge des Nitrocumidins zur Verfügung stand, und die Eigenschaften des Nitrodimethylindazols, welches bei dem Versuch sich bilden sollte, für vorliegende Arbeit von keiner Bedeutung sind, wurde auf die Trennung der beim Verkochen der Basen gleichzeitig entstehenden Nitrodimethylindazols und Nitropseudocumols verzichtet. Das Gemisch dieser beiden Körper wurde einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Aus der Bruttoanalyse dieses Gemisches konnte man nun die Mengen beider Bestandteile annähernd bestimmen. Es stellte sich heraus, dass hier ca 30 % Indazol sich gebildet hat, wie aus folgenden Zahlen zu ersehen ist:

1) 0,152 gr Substanz lieferten 16,5 ccm N bei 24 ° C. und 747 mm Barometerdruck.
2) 0,182 gr Substanz lieferten 20 ccm N bei 24 ° C. und 748 mm Barometerdruck.

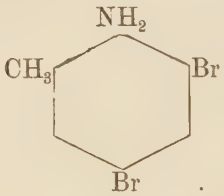
---

[1] Ber. XVIII, 629.

	Berechnet:		Gefunden:
	für 	für 	
	N = 21,99 %	7,73 %	11,96 %
	N = 21,99 %	7,73 %	12,16 %.

II. Bromderivate.

Versuch mit dem Dibrom-o-toluidin:



Das Dibrom-o-toluidin wurde zuerst nach den Angaben von Wroblewsky[1] dargestellt, durch Einleiten von 2 Mol. Bromdampf in eine wässrige Lösung von salzsaurem o-Toluidin. Es entstehen dabei ziemlich viel schmierige Producte, weshalb das Dibromtoluidin durch Uebertreiben mit Wasserdampf gereinigt werden musste.

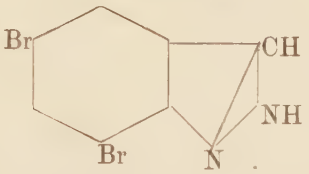
Viel leichter und mit quantitativer Ausbeute kann Dibromtoluidin erhalten werden, wenn man statt Brom im Dampfzustande zu gebrauchen, dasselbe in der 3—4-fachen Gewichtsmenge Eisessig löst und in eine abgekühlte verdünnte wässrige Lösung von salzsaurem o-Toluidin einfliessen lässt. Es scheiden sich sogleich feine Nadeln des Dibromtoluidins aus, welche durch einen, sich gleichzeitig bildenden Farbstoff schwach blauviolett gefärbt werden. Das Product kann sehr leicht erhalten werden, indem man dasselbe in möglichst wenig Alkohol löst und mit Wasser ausfällt. Die weitere Verarbeitung

[1] An. 168, 187.

des Productes erfolgt genau so, wie im Fall der nitrirten Amine. Die Diazotirung geht ganz glatt vor sich, ohne dass sich ein Farbstoff bildet.

Interessant ist die grosse Beständigkeit der diazotirten Lösung. Die vollständige Zersetzung erfolgt nur nach längerem Erhitzen über freier Flamme, und erst nach 8—10 Stunden zeigt die Probe mit alkalischer R-Salzlösung keine Farbstoffbildung. Selbst beim raschen Erhitzen ist eine Stickstoffentwicklung kaum bemerkbar.

Dibromindazol:



Das Dibromindazol, welches sich beim Erkalten der Flüssigkeit ausscheidet, ist durch kleine Mengen Harz verschmiert und lässt sich am besten aus Toluol umkrystallisiren. Es ist auch in den sonst gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich, welche jedoch eine vollständige Reinigung nicht so gut, wie Toluol, ermöglichen. Das Dibromindazol bildet hübsche weisse, weiche Nadeln, welche bei 198° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Mit Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig und erteilt denselben den bei Nitromethylindazol erwähnten süsslichen Geruch. In Ammoniak ist das Dibromindazol unlöslich, löst sich aber leicht in fixen Alkalien mit schwach gelber Farbe. Aus concentrirter Schwefelsäure wird es durch Zusatz von Wasser unverändert gefällt, besitzt demnach, wie auch die nitrirten Indazole, nur saure Eigenschaften.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

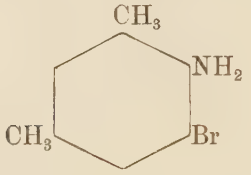
0,111 gr Substanz lieferten 10,4 ccm N bei 20° und 747 mm Barometerdruck.

0,156 gr Substanz lieferten 0,172 gr CO_2 und 0,025 gr H_2O.

0,190 gr Substanz lieferten 0,258 gr AgBr.

Berechnet für $C_7H_4N_2Br_2$:	Gefunden:
N = 10,15 %	10,53 %
C = 30,43 %	30,07 %
H = 1,45 %	1,78 %
Br = 57,47 %	57,78 %.

Versuch mit dem o-Brom-m-xylidin:



Das o-Brom-m-xylidin wurde zuerst von Genz[1] aus Acet-m-xylid gewonnen, indem er dieses bromirte und durch Erhitzen mit Natronlauge entacetylirte. Es kann aber auch direct aus m-Xylidin dargestellt werden, indem man eine wässrige Lösung m-Xylidin mit der berechneten Menge Bromwasser versetzt. Die Reaction ist keineswegs eine glatte, da sich selbst bei sehr niedriger Temperatur schmierige Producte bilden, und die Flüssigkeit färbt sich zuerst blauviolett, nach kurzer Zeit schmutzigbraun. Die Lösung des salzsauren Bromxylidins wird abfiltrirt und die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt. Die Reinigung derselben geschieht am besten durch Uebertreiben mit Wasserdampf.

Die Diazotirung und Verkochung des Bromxylidins geschieht in angegebener Weise. Schon aus heisser Flüssigkeit scheiden sich ölige Tropfen ab, deren Menge sich beim Erkalten vergrössert. Das Oel ist in Alkalien löslich und ist höchstwahrscheinlich mit dem Bromxylenol identisch, welches von Jacobsen[2] durch directes Bromiren von m-Xylenol in essigsauren Lösung erhalten,

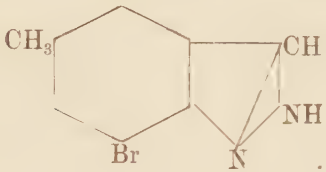
[1] Ber. III, 225.

[2] Ber. XI, 25.

und als ein nicht unzersetzt siedenes Oel beschrieben wurde. Die vom Oel befreite saure Flüssigkeit wurde vorsichtig neutralisirt, wobei das Brommethylindazol sich ausschied.

Es bilden sich somit gleichzeitig Bromxylenol und Brommethylindazol, und zwar ca 40 % des Letzteren.

Brommethylindazol:



Das Brommethylindazol ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löslich und krystallisirt in weissen, weichen Nadeln, welche bei 60—61 ° schmelzen und unzersetzt sublimiren. Während das Dibromindazol und die verschiedene Nitroindazole nur in Alkalien, nicht aber in verdünnten Säuren löslich sind, geht Brommethylindazol auch mit verdünnten Säuren in Lösung und besitzt demnach neben sauren auch alkalische Eigenschaften.

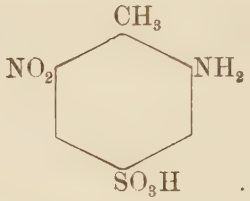
Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,160 gr Substanz lieferten 20 ccm N bei 24 ° C. und 748 mm Barometerdruck.
0,109 gr Substanz lieferten 0,181 gr CO_2 und 0,034 gr H_2O.
0,182 gr Substanz lieferten 0,194 gr AgBr.

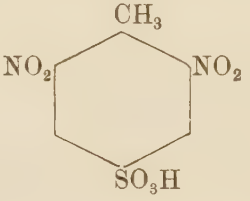
Berechnet für $C_8H_7N_2Br$:	Gefunden:
N = 13,27 %	13,79 %
C = 45,05 %	45,29 %
H = 3,31 %	3,46 %
Br = 37,91 %	37,64 %.

III. Sulfosäuren.

Versuch mit dem Nitro-o-toluidinsulfosäure:



Nitrotoluidinsulfosäure wurde von Markwald[1] aus der entsprechenden o-Dinitrotoluolsulfosäure



durch Reduction mit Schwefelammonium dargestellt. Die Dinitrotoluolsäure erhielt Markwald nach einem etwas modificirten Verfahren von Schwanert[2], indem er, von Toluol ausgehend, dasselbe sulfurirte, mit stark rauchender Salpetersäure vom spec. Gew. 1,52 nitrirte und das Product in Form des Baryumsalzes von den gleichzeitig entstehenden Isomeren trennte.

Man kann aber sowohl die Anwendung hochgradiger Salpetersäure, wie auch die umständliche Reinigung der o-Dinitrotoluolsufosäure, welche die Schwanert-Markwald'sche Darstellungsmethode fordert, vermeiden, wenn man statt Toluol das o-Nitrotoluol zum Ausgangsproducte nimmt und folgendermassen verfährt. Das o-Nitrotoluol wird in kleinen Portionen unter Abkühlung in die berechnete Menge rauchender 25procentiger Schwefelsäure

[1] An. 274, 350.
[2] An. 186, 342.

eingetragen, das Gemisch einige Zeit sich selbst überlassen und dann auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Alkalilöslichkeit erwärmt. In das bis 0° abgekühltes Sulfurirungsgemisch wird, unter fortwährendem Rühren und guter Eiskühlung ganz langsam die theoretische Menge Salpetersäure vom spec. Gew. 1,445 welche mit gleichem Volumen Schwefelsäure gemischt wurde, zugetropft. Das dickflüssige Gemisch wird hierauf an einen kühlen Ort gestellt und sich selbst überlassen, wobei nach einiger Zeit die ganze Masse, welche inzwischen eine gelbbraune Färbung angenommen hat, zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden abgesaugt und einige Mal mit eiskaltem Wasser ausgewaschen. Die so ganz rein erhaltene Dinitro-o-toluolsulfosäure wird in heissem Wasser gelösst und mit überschüssigem Ammoniak versetzt. Das Ammoniaksalz, welches schwerer als die freie Säure in Wasser löslich ist, fällt zum Teil aus, geht aber bei der nun folgenden Reduction wieder in Lösung. Die Reduction wird mittelst Schwefelwasserstoff, unter Erhitzen auf dem Wasserbade, ausgeführt und dauert mehrere Stunden. Die anfänglich gelbe Flüssigkeit färbt sich intensiv orangerot. Nachdem die Reduction beendigt ist, wird die noch heisse Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Schwefel abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Erkalten das Ammoniumsalz der Nitro-o-toluidinsulfosäure in prachtvollen orangen Nadeln ab. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz von Salzsäure noch eine Menge freier Sulfosäure gewonnen.

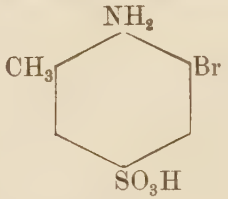
Die freie Nitrotoluidinsulfosäure wird diazotirt, wobei ein Teil der Diazoverbindung sich ausscheidet. Die Flüssigkeit wird langsam erwärmt und es macht sich dabei eine ziemlich starke Stickstoffentwicklung bemerkbar. Die Isolirung des Productes, welches hier entsteht, geschieht, wie auch in weiteren Versuchen mit Sulfosäuren durch Ueberführung der Säure in ihr Baryumsalz, während jedoch zur Analyse die freie Säure vorzuziehen ist.

Die Analyse der freien Säure ergab einen für Nitrokresolsulfosäure stimmenden Stickstoffgehalt:

0,212 gr Substanz lieferten 12,1 ccm N bei 24 ° C. und 747 mm Barometerdruck.

Berechnet für $C_7H_7NSO_6$:	Gefunden:
N = 6,01 %	6,30 %.

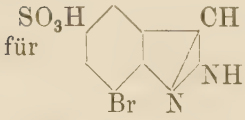
Versuch mit der Brom-o-toluidinsulfosäure:



Die Brom-o-toluidinsulfosäure wurde nach den Angaben von Nevile und Winther[1] durch Versetzen einer Lösung der Toluidinsulfosäure mit Bromwasser und Abdampfen der Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation dargestellt. Da die Trennung bei der beim Diazotiren und Verkochen der Säure entstehenden Verbindungen: Brom-o-kresolsulfosäure und Bromindazolsulfosäure sehr umständlich ist und für die Zwecke der vorliegenden Arbeit auch keinen besonderen Werth hat, wurde das Bruttoproduct nach einmaligem Umkrystallisiren analysirt.

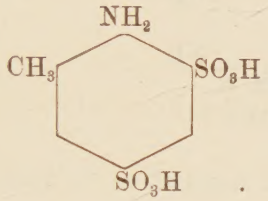
Die Analyse wurde mit freien Säuren ausgeführt und zeigt, dass sich ca 80 % Indazolderivat gebildet hat.

0,205 gr Substanz lieferten 14,7 ccm N bei 22 ° C. und 749 mm Barometerdruck.

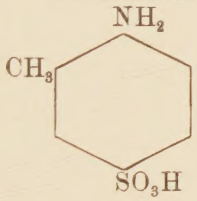
Berechnet:	Gefunden:
für 	
N = 10,10 %	8,00 %.

[1] Ber. XIII, 1942.

Versuch mit der o-Toluidindisulfosäure:



Die o-Toluidindisufosäure wurde nach dem Verfahren von Nevile und Winther[1] durch Erhitzen der o-Toluidinmonosulfosäure[2]



mit rauchender 20 procentiger Schwefelsäure auf 160 °, während $^3/_4$—1 Stunde, erhalten. Nimmt man etwa die doppelte Menge Schwefelsäure, als die Theorie fordert, so ist die Ueberführung der Sulfosäure in das Bariumsalz behufs Isolirung derselben überflüssig, da die freie Säure sich beim Eingiessen des Sulfurirungsgemisches in wenig eiskaltes Wasser ausscheidet. Dieselbe, von der Lauge abgesaugt und ausgewaschen, kann direct weiter verarbeitet werden. Auch hier wurde das Bruttoproduct nach einmaligem Umkrystallisiren, analysirt, wobei folgende Zahlen erhalten wurden:

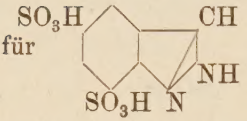
---

[1] Ber. XV, 2992.

[2] Nevile und Winther, Ber. XIII, 1940.

0,352 gr Substanz lieferten 13,3 ccm N bei 22° C. und 748 mm Barometerdruck.

Berechnet: Gefunden:

für 

N = 10,08 % 4,21 %.

Es hat sich somit ca 40 % Indazoldisulfosäure gebildet.